

1/9/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001657285

WPI Acc No: 1976-91743X/197649

**Heat resistant thermoplastic resin - comprising vinyl ethylene propylene rubber graft copolymer, polycarbonate and mineral oil**

Patent Assignee: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 76041145	B	19761108				197649 B
JP 50109247	A	19750828				197737

Priority Applications (No Type Date): JP 7414690 A 19740204

Abstract (Basic): JP 76041145 B

Compsn. comprises (A) 10-80 pts. wt. resin obtd. by grafting aromatic vinyl cpd. or cyanated vinyl cpd. onto an ethylene-propylene rubber, (B) 90-20 pts. wt. polycarbonate and (C) mineral oil of viscosity-density coefficient <1, an amt. of 0.1-10% of (A) + (B).

Title Terms: HEAT; RESISTANCE; THERMOPLASTIC; RESIN; COMPRISE; VINYL; ETHYLENE; PROPYLENE; RUBBER; GRAFT; COPOLYMER; POLYCARBONATE; MINERAL; OIL

Derwent Class: A17; A23

International Patent Class (Additional): C08K-000/00; C08L-023/16;  
C08L-069/00

File Segment: CPI

## 公開特許公報



特許願

(5)

昭和49年2月4日

特許長官 斎藤英雄 殿

## 1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

## 2. 発明者

住所 兵庫県尼崎市櫻口町1-26-8  
氏名 吉田 劍 (ほか3名)

## 3. 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
名称 (209) 住友化学工業株式会社  
代表者 長谷川 周

## 4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地  
住友化学工業株式会社内  
氏名 弁理士 (5819) 澤浦 雪男

電話連絡先 住友化学東京支社 (03) TEL 22-7091

方式  
審査

⑯ 特開昭 50-109247

⑯ 公開日 昭50.(1975) 8.28

⑯ 特願昭 49-14690

⑯ 出願日 昭49.(1974) 2.4

審査請求 有 (全5頁)

庁内整理番号 7333 48

7365 48 6692 48

7016 48

7333 48

## ⑯ 日本分類

25(I)D348

25(I)C111.8

25(I)C318

25(I)C178

25(I)C142.18

⑯ Int.CI<sup>2</sup>

C08L 69/00

C08L 23/16

C08L 25/02

C08L 33/10

C08L 35/04

C08K 5/00//

(C08L 69/00

C08L 23/16

## 明細書

## 1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

エチレンプロピレンゴムまたは/およびエチレンプロピレンゴムに第3成分を導入してなるエチレンプロピレンターポリマー5~60重量%に芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物並びにメタアクリル酸エステル化合物のうち、少なくとも二群より選ばれたるおのおの一種以上の化合物40~95重量%をグラフト重合して得られた樹脂10~80重量%とポリカーボネット樹脂90~20重量%よりなる樹脂組成物に対して粘度一密度定数1以下の鉛油を0.1~1.0重量%含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、機械的特性、とくに耐衝撃性にすぐれ、かつ耐熱性と成形性のバランスがよくとれ、加うるに良好な耐候性を示す熱可塑性樹脂

組成物に関する。

さらに詳しくは、本発明は、エチレンプロピレンゴムまたは/およびエチレンプロピレンゴムに第3成分を導入してなるエチレンプロピレンターポリマーに芳香族化合物ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、並びにメタアクリル酸エステル化合物のうち少なくとも二群より選ばれたおのおの一種以上の化合物をグラフト重合して得られた樹脂(以下樹脂(A)と略称する)、ポリカーボネット樹脂、および鉛油とからなる新規な熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

樹脂(A)は、耐候性にすぐれ、良好なる成形性を有するため類似樹脂であるABS樹脂に比較し、屋外用途への適用が期待されている。しかし熱変形温度がABS樹脂などと同じくやや低い欠点を有する。

一方、ポリカーボネット樹脂は耐熱性にすぐれているが、その溶融粘度が高く、成形を行なうのが困難な部品がみられる。

また衝撃強度に関しては、テストピースの厚

み依存性が大であり、通常用いられる ASTM-D-256 法によると 1/8 インチバーでは 50~100 kg/cm<sup>2</sup> 程度の高い衝撃強度を示すが、1/4 インチバーでは 10~20 kg/cm<sup>2</sup> と低い衝撃強度しか示さない。これら欠点を改善すべく、従来ポリカーボネート樹脂とポリブタジエン系共重合体とのブレンドが特公昭 38-15225 号により提案されている。

しかしながら、当該組成物はその組成中にジエン系ゴム成分を有するため耐候性が劣り、かつ衝撃強度も低いものである。( Cyclooy<sup>®</sup> 800 なる商品名でマー・ポンケミカル社より販売されているポリカーボネート樹脂 / A B B 樹脂ブレンド品の ASTM-D-256 法による 1/4 インチバーのノッチ付衝撃強度は 8 kg/cm<sup>2</sup> であった。)

さらに、特開昭 48-48547 号によりアクリロニトリル-エチレンプロピレン系ゴム-ステレン共重合体とポリカーボネート樹脂を配合して成る耐汚染性熱可塑性樹脂組成物が提案されている。

れた組成物の衝撃強度は鉛油を添加しない組成物の衝撃強度と比較して同等もしくは却って低下している。

また、特公昭 41-16306 号に関してもその実施例から明らかな通り「20℃の切かき衝撃強さ」は鉛油を添加しても殆んど変化がみられない。

本発明者らは上記の実情に鑑み、観察検討を行なったところ驚くべきことに樹脂(A)、ポリカーボネート樹脂よりなる組成物に鉛油を含有させた組成物の衝撃強度が鉛油を含有しない場合に比較して非常に大きくなることを見い出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、エチレンプロピレンゴムまたは/およびエチレンプロピレンゴムに第 3 成分を導入してなるエチレンプロピレンターポリマー 5~60 重量% に芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物並びに、メタアクリル酸エステル化合物のうち少なくとも、二群より選ばれたおのおの一種以上の化合物 40~75 重量

当該熱可塑性樹脂組成物は、特開昭 48-48547 号公報明細書から明らかとなり、その衝撃強度は、DIN 規格によるタイインスタット法で測定されたもので、2 駒厚みのテストピースでは 100~140 kg/cm<sup>2</sup> と高い値を示す。しかし実際の樹脂部品の使用状態を勘案すると、使用中偶発的もしくは必然的に表面に傷がつく場合が多く、その意味でノッチ付衝撃強度がより実際的性能を示すと考えられる。

本発明者等の知見によると特開昭 48-48547 号で提案された熱可塑性組成物は ASTM-D-256 法による 1/4 インチバーでのノッチ付衝撃強度は必ずしも十分高いものでなく、用途によりては、支障を来たす場合がある。

一方ジエン系ゴム質成分をグラフト共重合体のスペインとして含有する熱可塑性樹脂に鉛油を添加することが特公昭 41-1551 号および特公昭 41-16306 号により提案されている。特公昭 41-1551 号は「高価なゴムの一部を安価な油で置換する。」ことを目的としており、得ら

れをグラフト重合して得られた樹脂(A) 10~80 重量% とポリカーボネート樹脂 90~20 重量% よりなる樹脂組成物に対し粘度-密度定数以下<sup>†</sup> の鉛油を 0.1~1.0 重量含有してなるすぐれた機械的性質、特に耐衝撃性を有し、かつ耐熱性と成形性のバランスのとれた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

本発明樹脂組成物の製造に使用される樹脂(A) の製法を詳述すれば以下の通りである。

本発明でいうエチレンプロピレンゴムはエチレンおよびプロピレンからなる二成分系(以下 EPM といふ)だけでなく、これに第 3 成分として、たとえばジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、1,4-シクロヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン等およびこれらの混合物などを含むエチレンプロピレンターポリマー(以下 EPDM といふ)も含むものである。

エチレンプロピレンゴム中のエチレンとプロ

ビレンのモル比は5:1から1:3の範囲のものが好ましく用いられ、またBPDの場合の不飽和基の割合は沃素価に換算して4~50の範囲のものが好ましい。

芳香族ビニル化合物としてはステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\alpha$ -クロルステレン、ジメチルステレンなどがあげられ、ステレンは好ましく用いられる。またシアン化ビニル化合物としてはアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが用いられる。メタアクリル酸エステル化合物としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルなどのエステル化合物があげられ、メチルメタアクリレートが好ましく用いられる。

これらのビニル化合物とゴムとの重量比はその目的に応じて適当な範囲を選ぶことができる。通常ビニル化合物9.5~40重量%に対しゴム分5~60重量%、好ましくはビニル化合物9.5~7.5重量%に対しゴム分5~25重量%が用いられる。

イル、過酸化ラウロイル、過酸化ジターシャリーブチル、過酸化アセチル、ターシャリーブチルペルオキシ安息香酸、過酸化ジクミル、ペルオキシ安息香酸、ペルオキシ酢酸、ターシャリーブチルペルオキシバレートなどの過酸化物類、アソビスイソブチロニトリルなどのジアゾ化合物類が適当である。

上記樹脂(A)とポリカーボネート樹脂のブレンド比率は(A)が10~80重量%、好ましくは20~60重量%、ポリカーボネート樹脂が90~20重量%、好ましくは80~40重量%である。樹脂(A)が10重量%未満の範囲では目的とする衝撃性、成形性の改善が得られず、またポリカーボネート樹脂が20重量%未満の範囲では耐熱性がそこなわれる。

本発明で使用される鉱油は良質の原油を高精度に精製分類した粘度一密度定数1以下、好ましくは0.790~0.900の炭化水素油である。(鉱油の粘度一密度定数; 詳細はJ.B.HillおよびH.B. Coats; インダストリアル・アンド・エンジニア

ビニル化合物が芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物との三元グラフト共重合体の場合、それぞれの比は2:1から5:1の重量比に調整される。例えばステレンとアクリロニトリルの共重合系では70/30~80/20の重量比が最適である。

本発明において用いられる樹脂(A)は塊状重合、乳化重合および溶液重合によって製造することができる。元来エチレンプロピレンゴムはステレン、アクリロニトリルの上記混合組成からなるモノマーには溶解せず、またエチレンプロピレンゴムの安定な乳化状態が容易に再現できないため、塊状重合または乳化重合によって得られたグラフト共重合体の耐衝撃性は溶液重合法によって得られたそれに比べ劣る傾向にあるが、いかなる重合法で得られたグラフト共重合体であろうとも本発明の目的をそこなうものではない。

グラフト反応用触媒としては通常のラジカル重合触媒が用いられる。たとえば過酸化ベンゾ

リングケミストリー 20, 166, 641 (1928) を参照。) 粘度一密度定数が1より高い値を有する鉱油を使用しても本発明の一つの目的である衝撃強度の向上は得られない。鉱油の含有量は、樹脂(A)とポリカーボネート樹脂の合計量に対し0.1~10重量%、好ましくは1~5重量%である。鉱油の含有量が0.1%未満の場合は添加効果が何等みられず、一方、10重量%をこえた場合は引張強度等の有用な機械的性質の低下を招き好ましくない。

前記鉱油は、樹脂(A)の重合中、又は重合終了後、さらには樹脂(A)とポリカーボネート樹脂を混合する際のいずれにおいても添加することが出来る。

本発明熱可塑性樹脂組成物のブレンド法としては、通常のロール、バンパリーミキサー、押出機等公知の方法でブレンドすることが出来る。

ブレンドに際しては、公知の安定剤、可塑剤、荷電防止剤、滑剤、染料、充填剤等の添加物を含有させることが出来る。

本発明熱可塑性樹脂組成物の加工方法としては、射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形並びに圧縮成形等があげられる。

また、本発明熱可塑性樹脂組成物の用途としては、そのすぐれた耐衝撃性、耐候性並びに耐熱性と成形性のよくとれたバランスにより屋外で使用される構造材、建材等の用途に好ましく用いられる。

以下に実施例をあげて説明するが、本発明はその主旨をこえない限り、実施例に制限されるものではない。

#### 実施例

沃素価 8.5、ムーニー粘度 61、ブロビレン含有率 4.3 重量%、ジエン成分として、エチリデンノルボルネンを含むエチレンブロビレンゴム 200 部をローハキサン 2000 部および二塩化エチレン 1500 部に溶解し、アクリロニトリル 300 部、ステレン 700 部および過酸化ベンゾイル 20 部を仕込んだ後 67°C で 10 時間、空素雰囲気 600 rpm の搅拌下で重合し

た。重合液を大過剰のメタノールと接触させ、析出した沈殿物を分離乾燥後 19.1 % のゴム含量グラフト共重合体を得た。このにして得られた樹脂 (A)、またポリカーボネート樹脂としてユーピロン® P-2000 (三井瓦斯化学社製) および鉛油 (ソニックプロセスオイル®、日本鉛油社製) を第 1 表に示すそれぞれの割合でヘンセルミキサーにより 10 分間混合した。混合に際して上記三者の合計 100 重量部に対し、滑剤としてステアリン酸カルシウム 0.5 重量部を添加した。

ヘンセルミキサーで混合された樹脂組成物を 30 枚の押出機でシリンダー設定温度 200 ~ 260°C で造粒し、各種物性を測定した。結果を第 1 表に示した。

アイソットノッチ付衝撃強度および加熱変形温度の測定は ASTM 法に準拠して行なった。加熱変形温度の際の繊維応力は、18.56 MPa である。流動性の測定は島津製作所製高化式フローテスターを用い温度 210°C、荷重

30 kg/cm、ノズル径 1.0 mm、長さ 10 mm の条件下で行なった。

#### 比較例

第 1 表に示した組成物を実施例と同様の方法で調整し、物性を測定した。得られた結果を同表に示した。但し、樹脂 (A) のみで、ポリカーボネート樹脂を含有しない場合の造粒時の押出機のシリンダー温度は 190 ~ 220°C に設定した。

第 1 表：本発明および比較例の熱可塑性組成物の性質

組成(重量部)		物性				
		ポリカーボ ネート樹脂	* 鉛油 (ソニック プロセス オイル® P-200)	アイソットノッチ付 衝撃強度 (カインチャーフ ロード)	加熱変形 温度 (°C)	流動性 ( $\times 10^8$ cm/min)
実 施 例	20	80	3	64	112	1.9
	40	60	1200Mn® P-200	87	103	4.5
	50	50	1200Mn® P-200	74	100	5.9
	60	40	3	50	96	7.5
	50	50	1200Mn® P-200	71	101	6.0
比 較 例	20	80	0	42	113	1.8
	40	60	0	32	104	3.7
	60	40	0	15	97	6.5
	100	0	ソニック プロセス オイル® P-200	45	83	13

\* 鉛油粘度一倍減定数 ソニックプロセスオイル® P-200: 0.804  
同 R-200: 0.836

第 1 表より比較例の鉛油を含有していない熱可塑性組成物のアイソットノッチ付衝撃強度より実施例の鉛油を 3 部含有した熱可塑性組成物のアイソットノッチ付衝撃強度が高いことが判る。

## 5. 添付書類の目録

庁内整理番号

(1) 明細書 1通 14頁  
 (2) 委任状 1通  
 (3) 出願査証請求書 1通

## 6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

## (1) 発明者

住 所 大阪府茨木市南春日丘7-1-5  
 氏 名 阿部 誠  
 住 所 千葉県市原市青葉台4-19-1  
 氏 名 稲葉 喬  
 住 所 千葉県市原市有松台西1-9  
 氏 名 草井 雄美

## ⑤日本分類

⑥Int.CI<sup>2</sup>  
 C08L 25/02  
 C08L 33/10  
 C08L 35/04)  
 (C08L 23/16  
 C08L 25/02  
 C08L 33/10  
 C08L 35/04  
 C08L 69/00)  
 (C08L 25/02  
 C08L 69/00  
 C08L 23/16  
 C08L 33/10  
 C08L 35/04)  
 (C08L 33/10

庁内整理番号

## ⑤日本分類

⑥Int.CI<sup>2</sup>  
 C08L 69/00  
 C08L 23/16  
 C08L 25/02  
 C08L 35/04)  
 (C08L 35/04  
 C08L 69/00  
 C08L 23/16  
 C08L 25/02  
 C08L 33/10)